

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Juli 2003 (24.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/059903 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07D 401/12**,
213/75, 417/12, 413/12, 401/14, A01N 43/40

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/00051

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Januar 2003 (07.01.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 01 764.6 18. Januar 2002 (18.01.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BAYER CROPSCIENCE AKTIENGE-
SELLSCHAFT** [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 50, 40789
Monheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MAURER, Fritz**
[DE/DE]; Brahmstr. 36, 40789 Monheim (DE). **ERDELEN, Christoph** [DE/DE]; Unterbüscherhof
15, 42799 Leichlingen (DE). **KUCK, Karl-Heinz**
[DE/DE]; Pastor-Löh-Str. 30 a, 40764 Langenfeld (DE). **MAULER-MACHNIK, Astrid** [DE/DE]; Neuenkam-
per Weg 48, 42799 Leichlingen (DE). **WACHEN-
DORFF-NEUMANN, Ulrike** [DE/DE]; Oberer Marken-
weg 85, 56566 Neuwied (DE). **TURBERG, Andreas**
[DE/DE]; Sinterstr. 86, 42781 Haan (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER CROPSCIENCE
AKTIENGESSELLSCHAFT**; Law and Patents, Patents
and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

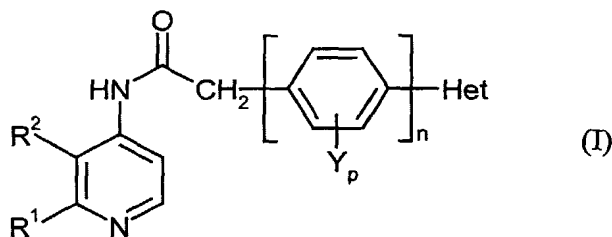
Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SUBSTITUTED 4-AMINOPYRIDINE DERIVATIVES

(54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE 4-AMINOPYRIDIN-DERIVATE



(57) Abstract: The invention relates to the novel
substituted 4-aminopyridine derivatives of formula
(I), wherein R¹, R², Het, n, Y and p are defined as in
the description. The invention also relates to several
methods for producing said derivatives and to the use
thereof in pest control, to novel intermediate products
and to methods for producing the same.

(57) Zusammenfassung: Neue substituierte
4-Aminopyridin-Derivate der Formel (I), in welcher
R¹, R², Het, n, Y und p die in der Beschreibung
angegebenen Bedeutungen haben, mehrere Verfahren
zur Herstellung dieser Stoffe und deren Verwendung

zur Bekämpfung von Schädlingen, sowie neue Zwischenprodukte und Verfahren zu deren Herstellung.

WO 03/059903 A2



- *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

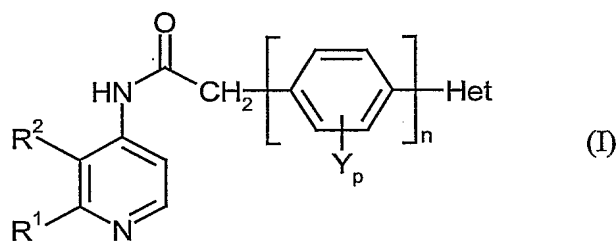
- *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

Substituierte 4-Aminopyridin-Derivate

Die vorliegende Erfindung betrifft neue substituierte 4-Aminopyridin-Derivate,
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel
sowie zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.

Es ist bereits bekannt, dass bestimmte substituierte 4-Aminopyridine insektizide
Eigenschaften aufweisen (vgl. z.B. WO 93/04580, WO 96/08475, WO 96/10016
oder WO 96/33975). Die Wirksamkeit bzw. Wirkungsbreite dieser Verbindungen ist
jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und -konzentrationen nicht
immer voll zufriedenstellend.

Es wurden neue substituierte 4-Aminopyridin-Derivate der Formel (I) gefunden,



in welcher

R¹ für Alkyl steht,

R² für Halogen steht,

Het für einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus steht,

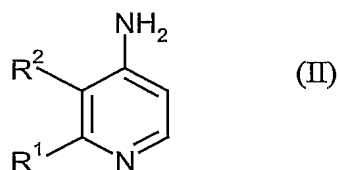
n für 1 oder 2 steht,

Y für Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht und

p für 0, 1 oder 2 steht.

Weiterhin wurde gefunden, dass man die substituierten 4-Aminopyridin-Derivate der
Formel (I) erhält, indem man

a) 4-Aminopyridine der Formel (II)

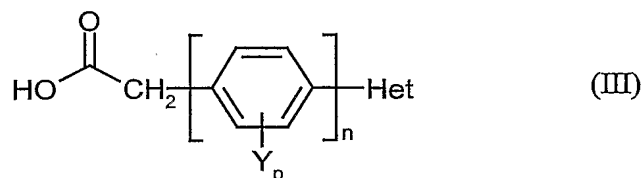


in welcher

R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5

und Phenyllessigsäuren der Formel (III)



in welcher

Het, Y, n und p die oben angegebenen Bedeutungen haben,

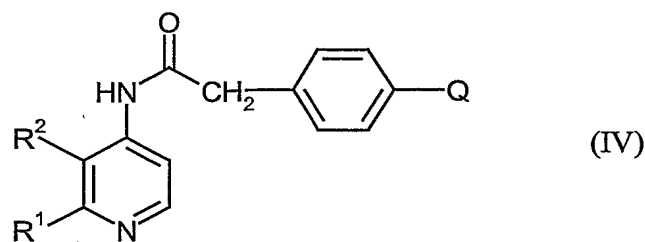
10

- (1) mit einem Halogenierungsmittel, vorzugsweise Thionylchlorid, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt; oder
- (2) in Gegenwart eines die Carboxyl-Gruppe aktivierenden Katalysators und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt;

15

oder

b) substituierte 4-Aminopyridine der Formel (IV)



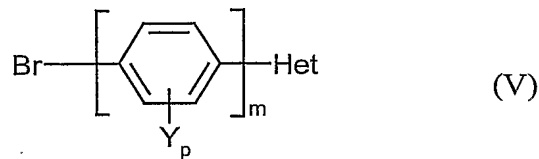
20

in welcher

R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Q für eine Abgangsgruppe steht,

mit Bromiden der Formel (V)



in welcher

Het, Y und p die oben angegebenen Bedeutungen haben und

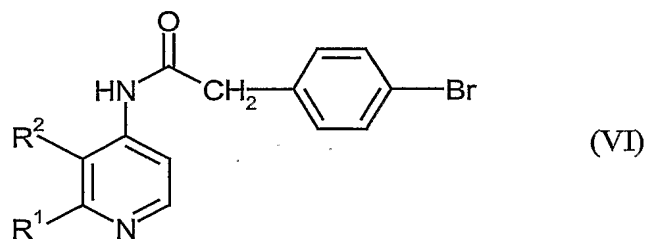
5 m für 0 oder 1 steht,

in Gegenwart einer Base, in Gegenwart eines Katalysators und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt;

oder

10

c) substituierte 4-Aminopyridine der Formel (VI)

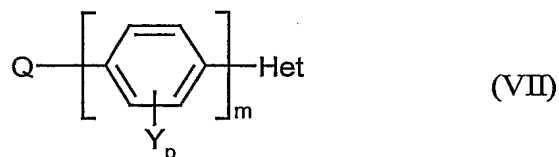


in welcher

R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15

mit Verbindungen der Formel (VII)



in welcher

Het, Q, Y, m und p die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20

in Gegenwart einer Base, in Gegenwart eines Katalysators und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

Schließlich wurde gefunden, dass die neuen substituierten 4-Aminopyridin-Derivate der Formel (I) stark ausgeprägte biologische Eigenschaften besitzen und vor allem zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen, sowie zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen geeignet sind.

Die erfindungsgemäßen 4-Aminopyridin-Derivate sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in den oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert:

R^1 steht bevorzugt für C_1 - C_4 -Alkyl.

R^2 steht bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

Het steht bevorzugt für einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituierten 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus mit 1 bis 4 Heteroatomen, wie N, O oder S, wobei als Substituenten beispielhaft genannt seien:

Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Cyano, Nitro, Formyl, Hydroxyimino, Alkoxyimino, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkoxycarbonylalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Morpholino oder gegebenenfalls substituiertes Tetrazolyl.

n steht bevorzugt für 1 oder 2.

Y steht bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom; C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl,

p steht bevorzugt für 0, 1 oder 2.

R¹ steht besonders bevorzugt für C₁-C₂-Alkyl.

R² steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor oder Brom.

Het steht besonders bevorzugt für 5- oder 6-gliedrige Heterocyclen aus der Reihe von Thienyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Pyrazolyl; 1,2,4-Oxadiazolyl; 1,2,4-Thiadiazolyl; 1,3,4-Thiadiazolyl; Tetrazolyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl oder Pyridonyl, die jeweils einfach bis dreifach (in Abhängigkeit von den jeweiligen Substitutionsmöglichkeiten), gleich oder verschieden substituiert sein können, wobei als Substituenten beispielhaft genannt seien:

Fluor, Chlor, Brom, Iod; C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄Alkoxy, C₁-C₄Alkylthio; jeweils einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₄-Alkylthio; Cyano, Nitro, Formyl, Hydroxyimino, C₁-C₄-Alkoxyimino, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl-C₁-C₄-alkyl; gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl; gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Morpholino oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Tetrazolyl.

n steht besonders bevorzugt für 1 oder 2.

Y steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Methyl oder Trifluormethyl.

p steht besonders bevorzugt für 0, 1 oder 2.

R¹ steht ganz besonders bevorzugt für Ethyl.

R² steht ganz besonders bevorzugt für Chlor.

Het steht ganz besonders bevorzugt für 5- oder 6-gliedrige Heterocyclen aus der Reihe von Thienyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Pyrazolyl; 1,2,4-Oxadiazolyl; 1,2,4-Thiadiazolyl; 1,3,4-Thiadiazolyl; Tetrazolyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl oder Pyridonyl, die jeweils einfach bis dreifach (in Abhängigkeit von den

jeweiligen Substitutionsmöglichkeiten), gleich oder verschieden substituiert sein können, wobei als Substituenten beispielhaft genannt seien:

Fluor, Chlor, Brom; Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl; Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy; Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio; Trifluormethyl, Difluormethyl, Fluormethyl; Trifluormethoxy, Difluormethoxy; Trifluormethylthio; Cyano, Formyl, Hydroximino, Methoxyimino, Ethoxyimino; Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl; Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl; Methoxycarbonyl-methyl, 1-Methoxycarbonyl-1-ethyl; gegebenenfalls einfach bis zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl; gegebenenfalls einfach bis zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Morpholino oder gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl substituiertes Tetrazolyl.

- 15 n steht ganz besonders bevorzugt für 1 oder 2.
 p steht ganz besonders bevorzugt für 0.

Außerdem bevorzugt sind 4-Aminopyridin-Derivate der Formel (I), in welcher R¹ für Chlor steht.

- 20 Außerdem bevorzugt sind 4-Aminopyridin-Derivate der Formel (I), in welcher R² für Ethyl steht.

Außerdem bevorzugt sind 4-Aminopyridin-Derivate der Formel (I), in welcher p für 0 steht.

- 25 Außerdem bevorzugt sind 4-Aminopyridin-Derivate der Formel (I), in welcher Het für einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus mit mindestens einem Stickstoffatom steht.

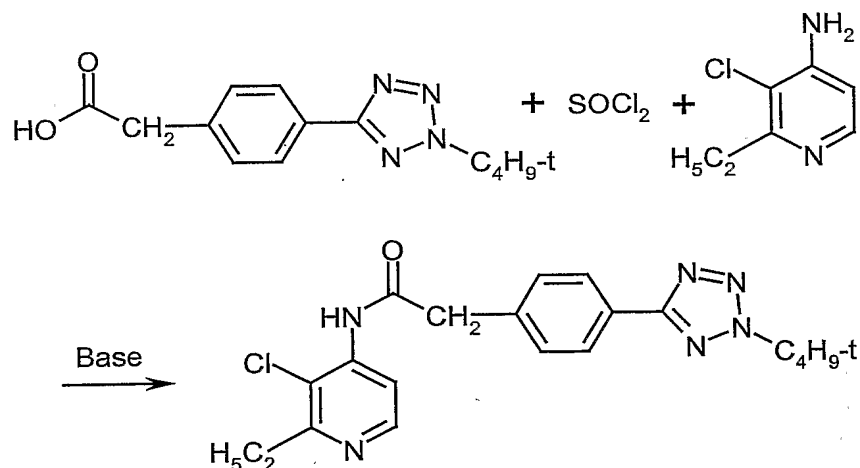
Die zuvor genannten Reste-Definitionen können untereinander in beliebiger Weise kombiniert werden. Außerdem können auch einzelne Definitionen entfallen.

30

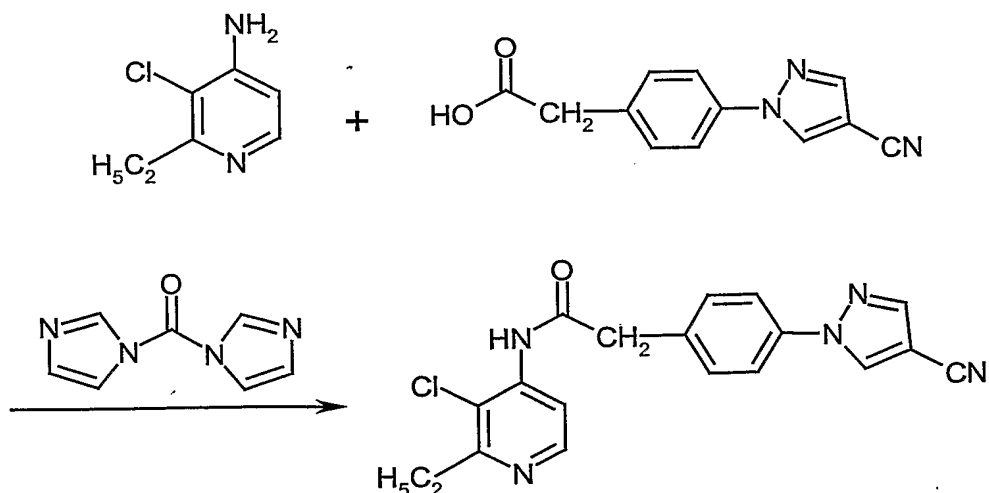
Die in der oben und nachstehend aufgeführten Restdefinitionen sind Kohlenstoff-

reste, wie Alkyl - auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie Alkoxy - soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt.

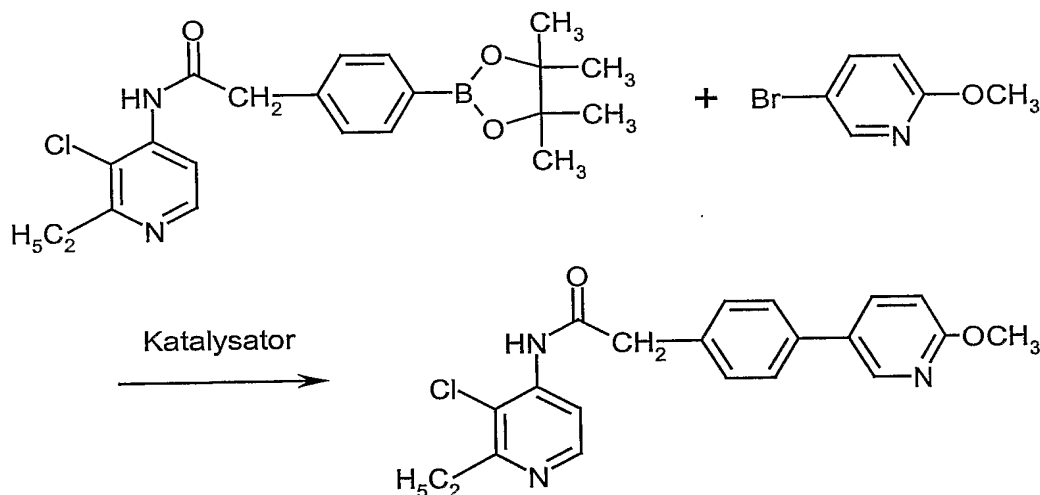
- 5 Verwendet man beispielsweise 2-Ethyl-3-chlor-4-amino-pyridin und 4-(2-tert.-Butyl-tetrazol-5-yl)-phenyl-essigsäure sowie Thionylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante 1) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



- 10 Verwendet man beispielsweise 4-(4-Cyano-pyrazol-1-yl)-phenylessigsäure und 2-Ethyl-3-chlor-4-aminopyridin als Ausgangsstoffe sowie N,N-Carbonyl-bisimidazol als Katalysator, so kann der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante 2) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



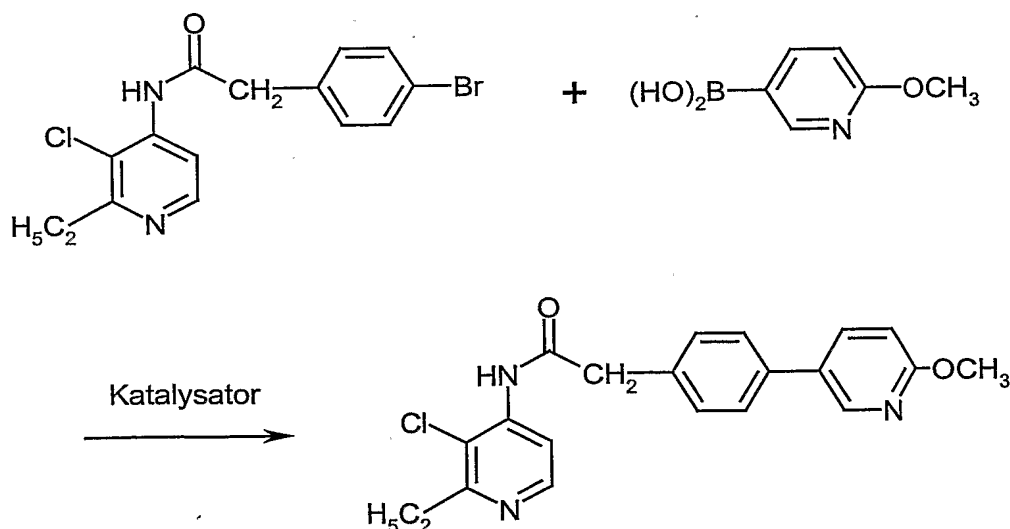
Verwendet man beispielsweise 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-phenylessigsäure-N-(2-ethyl-3-chlor-pyridin-4-yl)-amid und 2-Methoxy-5-brom-pyridin als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



5

Verwendet man beispielsweise 4-Brom-phenylessigsäure-N-(2-ethyl-3-chlor-pyridin-4-yl)-amid und 2-Methoxy-pyridin-5-yl-boronsäure als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:

10



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe zu

verwendenden 4-Aminopyridine sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R^1 und R^2 bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diese Reste als
5 bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt genannt wurden.

Die 4-Aminopyridine der Formel (II) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

10 Die außerdem beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Phenylelessigsäuren sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel stehen Het, n, Y und p bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diese Reste
15 als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt genannt wurden.

Die Phenylelessigsäuren der Formel (III) sind neu und ebenfalls Gegenstand dieser Anmeldung. Sie werden erhalten, indem man den heterocyclischen Rest in bekannter Art und Weise an dem entsprechend substituiertem Phenyl aufbaut.

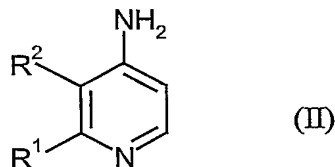
20 So werden z.B. die 4-Tetrazolylphenylelessigsäuren erhalten, indem man 4-Cyano-phenylelessigsäure mit Natriumazid in Gegenwart eines Amin-Hydrochlorids (z.B. Ammoniumchlorid oder Trialkylammoniumchlorid) und in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels (z.B. Toluol) bei Temperaturen zwischen 50°C und
25 150°C, vorzugsweise zwischen 80°C und 120°C umsetzt (vgl. auch die Herstellungsbeispiele). Der Tetrazolylrest kann anschließend in üblicher Art und Weise noch alkyliert werden (vgl. ebenfalls die Herstellungsbeispiele).

30 Die 4-Pyrazolylphenylelessigsäuren werden z.B. erhalten, indem man 4-Hydrazino-phenylelessigsäure-hydrochlorid mit Natriumsalzen von 2-substituierten 1-Hydroxy-3,3-dimethoxy-1-propen-Derivaten in Gegenwart eines inerten organischen Lösungs-

mittels, wie beispielsweise Ethanol, bei Temperaturen zwischen 20°C und 50°C umgesetzt (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe zu verwendenden substituierten 4-Aminopyridine sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R^1 und R^2 bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diese Reste genannt wurden. Q steht vorzugsweise für $B(OH)_2$; 4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl; 5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxo-borinan-2-yl; 4,4,6-Trimethyl-1,3,2-dioxo-borinan-2-yl oder 1,3,2-Benzodioxoborolan-2-yl.

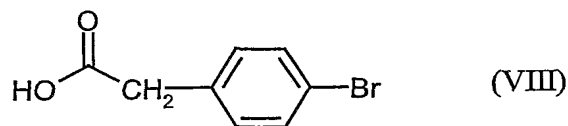
Die substituierten 4-Aminopyridine der Formel (IV) sind neu und ebenfalls Gegenstand dieser Anmeldung. Sie werden erhalten, indem man zunächst 4-Aminopyridine der Formel (II)



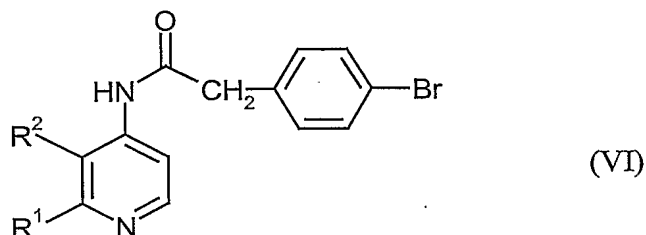
in welcher

R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit 4-Bromphenyllessigsäure der Formel (VIII)



gemäß den Bedingungen des Verfahrens (a) umgesetzt und die so erhaltenen substituierten 4-Aminopyridine der Formel (VI)



in welcher

R^1 und R^2 die obenangegebenen Bedeutungen haben,

5

mit bekannten Bor-Derivaten der Formel (IX)



in welcher

10 Q die oben genannten Bedeutungen hat,

gemäß den Bedingungen des Verfahrens (c) umgesetzt (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

15 Die außerdem beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Bromide sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel stehen Het, Y und p bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt,
 20 besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt genannt wurden. m steht bevorzugt für 0 oder 1.

Die Bromide der Formel (V) sind bekannt bzw. können in bekannter Art und Weise erhalten werden.

25

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe zu verwendenden substituierten 4-Aminopyridine sind durch die Formel (VI) allgemein

definiert. In dieser Formel stehen R^1 und R^2 bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt genannt wurden.

Die substituierten 4-Aminopyridine der Formel (VI) werden erhalten, indem man 4-Aminopyridine der Formel (II) mit 4-Bromphenylelessigsäure gemäß den Bedingungen des Verfahrens (a) umsetzt.

Die außerdem beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Verbindungen sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel stehen Het, Y und p bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt genannt wurden. m steht bevorzugt für 0 oder 1. Q steht vorzugsweise für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der 4-Aminopyridine der Formel (IV) für diese Reste als vorzugsweise genannt wurden.

Die Verbindungen der Formel (VII) werden erhalten, indem man Bromide der Formel (V) mit Bor-Derivaten der Formel (IX) gemäß den Bedingungen des Verfahrens (c) umsetzt.

Als Säurebindemittel kommen bei der Durchführung des Verfahrens (a, Variante 1) alle üblichen anorganischen und organischen Basen infrage. Vorzugsweise verwendbar sind Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie Natriumhydrid, Natriumamid, Natriummethylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, ferner Ammoniumhydroxid, Ammoniumacetat

oder Ammoniumcarbonat, oder tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

5

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des Verfahrens (a, Variante 1) alle inerten, organischen Lösungsmittel in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petrol-
ether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder
10 Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlor-
methan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie
Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-amylether, Dioxan,
Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie
Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-
15 Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrro-
lidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder
Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (a, Vari-
20 ante 1) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet
man bei Temperaturen zwischen 0°C und +120°C, vorzugsweise zwischen 20°C und
80°C.

Bei der Durchführung des Verfahrens (a, Variante 1) arbeitet man im allgemeinen
25 mit äquimolaren Mengen oder einem kleinen Überschuss an Halogenierungsmittel
und Säurebindemittel. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im all-
gemeinen verfährt man in der Weise, dass man das Reaktionsgemisch nach beendeter
Umsetzung einengt, den verbleibenden Rückstand mit Wasser und einem mit Wasser
wenig mischbaren organischen Lösungsmittel versetzt, die organische Phase ab-
30 trennt, wäscht, trocknet und einengt. Das verbleibende Produkt kann nach üblichen
Methoden von eventuell enthaltenen Verunreinigungen befreit werden.

Als Katalysatoren kommen bei der Durchführung des Verfahrens (a, Variante 2) alle üblichen Reaktionsbeschleuniger infrage, die zur Aktivierung der Carboxyl-Gruppe des Phenylessigsäure-Derivates der Formel (III) geeignet sind. Vorzugsweise verwendbar sind Carbonyldiimidazol und Di-cyclohexyl-carbodiimid. Weiterhin kann
5 die Umsetzung auch in Gegenwart von wasserbindenden Mitteln durchgeführt werden.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des Verfahrens (a, Variante 2) alle für derartige Umsetzungen üblichen, inerten organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Dioxan, Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (a, Variante 2) innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 120°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 80°C.

Bei der Durchführung des Verfahrens (a, Variante 2) arbeitet man im allgemeinen mit äquimolaren Mengen. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem Überschuss zu verwenden. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen verfährt man in der Weise, dass man vom ausgefallenen Feststoff absaugt, das Filtrat unter vermindertem Druck einengt und den verbleibenden Rückstand chromatographiert.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (b) und (c) alle unter den jeweils gegebenen Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmittel infrage. Sie können gegebenenfalls in Mischung mit Wasser verwendet werden. Bevorzugt verwendet werden Kohlenwasserstoffe wie

Toluol, Xylol, Tetralin, Hexan, Cyclohexan, Halogenkohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, Dioxan, Nitrile wie Acetonitril oder Butyronitril, Amide wie Dimethylformamid, ferner Sulfolan.

5

Als Base kommen bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (b) und (c) alle üblichen Säureakzeptoren infrage. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecen (DBU), Diazabicyclononen (DBN), N,N-Dimethylanilin, ferner Erdalkali-metalloxide wie Magnesium- oder Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metallcarbonate wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, Alkali-hydroxide wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, ferner Alkoholate wie Natrium-ethanolat oder Kalium-tert.-butylat.

10

Als Katalysatoren kommen bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (b) und (c) Palladium oder seine Verbindungen bzw. Komplexe, vorzugsweise Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium oder 1,1'-[Bis-(diphenylphosphino)-ferrocen]-dichlorpalladium infrage.

15

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (b) und (c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 120°C, bevorzugt zwischen 20°C und 80°C beziehungsweise bei der Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels. Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (b) und (c) arbeitet man im allgemeinen in äquimolaren Mengen, wobei gegebenenfalls 0,01 bis 0,1 Mol an Katalysator sowie 1 bis 5 Mol an Base eingesetzt werden.

20

25

Die Aufarbeitung und Isolierung der Endprodukte erfolgt in allgemein üblicher Art und Weise.

30

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warm-

blütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den
5 oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

10 Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* spp..

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera* spp..

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

15 Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus* spp., *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

20 Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp..

Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Trichodectes* spp., *Damalinea* spp..

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi*, *Frankliniella occidentalis*.

25 Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*,

30 *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix*

cincticeps, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella xylostella*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*, *Cnaphalocerus* spp., *Oulema oryzae*.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*, *Lissorhoptrus oryzophilus*.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*, *Hylemyia* spp., *Liriomyza* spp..

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp..

Aus der Klasse der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*, *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptruta oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp.,
5 *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp.,
Hemitarsonemus spp., *Brevipalpus* spp..

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera* spp., *Globodera* spp., *Meloidogyne* spp., *Aphelenchoides* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp.,
10 *Trichodorus* spp., *Bursaphelenchus* spp..

Die erfindungsgemäßen Stoffe lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten, wie z.B. gegen die Larven des Gurkenkäfers (*Diabrotica balteata*), die Raupen des Baumwollkapselwurms
15 (*Heliothis virescens*), die Larven des Meerrettichkäfers (*Phaedon cochleariae*), die Raupen der Kohlschabe (*Plutella xylostella*), die Raupen des Heerwurms (*Spodoptera exigua* und *Spodoptera frugiperda*), die Baumwollblattlaus (*Aphis gossypii*) und die Pfirsichblattlaus (*Mycus persicae*) oder zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Milben, wie gegen die Bohnenspinnmilbe (*Tetranychus urticae*), einsetzen.

20 Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

25 Fungizide lassen sich Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

30 Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;

Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;

5 Erwinia-Arten, wie beispielsweise *Erwinia amylovora*;

Pythium-Arten, wie beispielsweise *Pythium ultimum*;

Phytophthora-Arten, wie beispielsweise *Phytophthora infestans*;

Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudoperonospora humuli* oder *Pseudoperonospora cubensis*;

10 Plasmopara-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*;

Bremia-Arten, wie beispielsweise *Bremia lactucae*;

Peronospora-Arten, wie beispielsweise *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;

Erysiphe-Arten, wie beispielsweise *Erysiphe graminis*;

Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise *Sphaerotheca fuliginea*;

15 Podosphaera-Arten, wie beispielsweise *Podosphaera leucotricha*;

Venturia-Arten, wie beispielsweise *Venturia inaequalis*;

Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise *Pyrenophora teres* oder *P. graminea* (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);

Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise *Cochliobolus sativus*

20 (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);

Uromyces-Arten, wie beispielsweise *Uromyces appendiculatus*;

Puccinia-Arten, wie beispielsweise *Puccinia recondita*;

Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise *Sclerotinia sclerotiorum*;

Tilletia-Arten, wie beispielsweise *Tilletia caries*;

25 Ustilago-Arten, wie beispielsweise *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;

Pellicularia-Arten, wie beispielsweise *Pellicularia sasakii*;

Pyricularia-Arten, wie beispielsweise *Pyricularia oryzae*;

Fusarium-Arten, wie beispielsweise *Fusarium culmorum*;

Botrytis-Arten, wie beispielsweise *Botrytis cinerea*;

30 Septoria-Arten, wie beispielsweise *Septoria nodorum*;

Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise *Leptosphaeria nodorum*;

Cercospora-Arten, wie beispielsweise *Cercospora canescens*;

Alternaria-Arten, wie beispielsweise *Alternaria brassicae*;

Pseudocercospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudocercospora herpotrichoides*.

- 5 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen auch eine starke stärkende Wirkung in Pflanzen auf. Sie eignen sich daher zur Mobilisierung pflanzeigener Abwehrkräfte gegen Befall durch unerwünschte Mikroorganismen.

- 10 Unter pflanzenstärkenden (resistenzinduzierenden) Stoffen sind im vorliegenden Zusammenhang solche Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, das Abwehrsystem von Pflanzen so zu stimulieren, dass die behandelten Pflanzen bei nachfolgender Inokulation mit unerwünschten Mikroorganismen weitgehende Resistenz gegen diese Mikroorganismen entfalten.

- 15 Unter unerwünschten Mikroorganismen sind im vorliegenden Fall phytopathogene Pilze, Bakterien und Viren zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Stoffe können also eingesetzt werden, um Pflanzen innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach der Behandlung gegen den Befall durch die genannten Schaderreger zu schützen. Der Zeitraum, innerhalb dessen Schutz herbeigeführt wird, erstreckt sich im allgemeinen
20 von 1 bis 10 Tage, vorzugsweise 1 bis 7 Tage nach der Behandlung der Pflanzen mit den Wirkstoffen.

- Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von
25 oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

- Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie Mehltau und Rost verwenden sowie gegen Krankheiten im Wein-, Obst- und Gemüseanbau, wie *Venturia*-, *Podosphaera*-
30 und *Sphaerotheca*-Arten einsetzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

- 5 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen und Aufwandmengen auch als Herbizide, zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, sowie zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- und Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

10

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

20

25

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

30

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

5 Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, 10 Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische 15 Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmetübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

20 Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

25 Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

Alternaria, wie *Alternaria tenuis*,
Aspergillus, wie *Aspergillus niger*,
Chaetomium, wie *Chaetomium globosum*,
Coniophora, wie *Coniophora puetana*,
30 Lentinus, wie *Lentinus tigrinus*,
Penicillium, wie *Penicillium glaucum*,

Polyporus, wie Polyporus versicolor,
Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans,
Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,
Trichoderma, wie Trichoderma viride,
5 Escherichia, wie Escherichia coli,
Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,
Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

10 Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

15 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als
20 Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone,
25 wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind,
30 z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Ge-

steinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstängel. Als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei

synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

5

Fungizide:

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,
Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos,
10 Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat,
Calciumpolysulfid, Carpropamid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfen-
azol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb,
15 Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,
Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinico-
nazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon,
20 Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,
Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenhexamid, Fenitro-
pan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Fer-
bam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fosetyl-
25 Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Fumecyclox,
Guazatin, Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,
Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Iprovalicarb, Irumamycin,
30 Isoprothiolan, Isovaledione,

- Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,
- Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl,
- 5 Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomyacin, Myclobutanil, Myclozolin,
- Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,
- Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthin,
- Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Picoxystrobin,
- 10 Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyraclostrobin, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur,
- Quinconazol, Quintozen (PCNB), Quinoxifen,
- Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Spiroxamine,
- 15 Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Trifloxystrobin, Triflumizol, Triforin, Triticonazol, Uniconazol, Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,
- 20 Zarilamid, Zineb, Ziram sowie
- Dagger G, OK-8705, OK-8801,
- α -(1,1-Dimethylethyl)- β -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
- α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -fluor- β -propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
- α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -methoxy- α -methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
- 25 α -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- β -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
- (5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,
- (E)- α -(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,
- 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,
- 30 1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,
- 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,

- 1-[(Diiodomethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,
1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,
1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,
1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,
5 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,
2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-
carboxanilid,
2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,
2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,
10 2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,
2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,
2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,
2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl-β-D-glycopyranosyl)-α-D-glucopyranosyl]-amino]-4-
methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,
15 2-Aminobutan,
2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,
2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,
2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid,
2-Phenylphenol(OPP),
20 3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,
3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,
3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,
3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,
25 4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,
8-Hydroxychinolinsulfat,
9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,
cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
30 cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholin-
hydrochlorid,

- Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,
 Kaliumhydrogencarbonat,
 Methantetrathiol-Natriumsalz,
 Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,
 5 Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,
 Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,
 N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,
 10 N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,
 N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropanecarboxamid,
 N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,
 15 N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,
 N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,
 O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,
 O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioate,
 S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,
 20 spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,
 4-[3,4-Dimethoxyphenyl]-3-(4-fluorphenyl)-acryloyl]-morpholin

Bakterizide:

- Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin,
 25 Oethilidon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Teclofta-
 lam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

- Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb,
 30 Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin,
 Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

- Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bistrifluron, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin,
- 5 Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben, Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Resmethrin, Cispermethrin, Clocythrín, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidine,
- 10 Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine, Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos, Dicofol, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn,
- 15 Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopftora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazuron, Flubrocycythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron,
- 20 Flumethrin, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb, Granuloseviren Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene, Imidacloprid, Indoxacarb, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin,
- 25 Kernpolyederviren, Lambda-cyhalothrin, Lufenuron Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methoprene, Methomyl, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, Monocrotophos,
- 30 Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M

- Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat,
 Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A,
 Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propargite, Propoxur, Prothiofos, Prothoat,
 Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion,
 5 Pyrimidifen, Pyriproxyfen,
 Quinalphos,
 Ribavirin
 Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Sulfotep, Sulprofos,
 Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron,
 10 Tefluthrin, Temephos, Temvinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon Theta-
 cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam
 hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin,
 Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon,
 Triflumuron, Trimethacarb,
 15 Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii
 YI 5302
 Zeta-cypermethrin, Zolaprofos
 (1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanylidene)-
 methyl]-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat
 20 (3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat
 1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-
 imin
 2-(2-Chlor-6-fluorophenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol
 2-(Acetyloxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion
 25 2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
 2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
 3-Methylphenyl-propylcarbamate
 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol
 4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-
 30 3(2H)-pyridazinon

- 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon
- 4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon
- Bacillus thuringiensis strain EG-2348
- 5 Benzoessäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid
- Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-ester
- [3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid
- Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd
- 10 Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamat
- N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin
- N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid
- N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N''-nitro-guanidin
- 15 N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid
- N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid
- O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat
- N-Cyanomethyl-4-trifluormethyl-nicotinamid
- 3,5-Dichlor-1-(3,3-dichlor-2-propenyloxy)-4-[3-(5-trifluormethylpyridin-2-yloxy)-propoxy]-benzol
- 20

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

- 25 Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) auch sehr gute antimykotische Wirkungen auf. Sie besitzen ein sehr breites antimykotisches Wirkungsspektrum, insbesondere gegen Dermatophyten und Sprosspilze, Schimmel und diphasische Pilze (z.B. gegen Candida-Spezies wie Candida albicans, Candida glabrata) sowie Epidermophyton floccosum, Aspergillus-Spezies wie Aspergillus niger und Aspergillus fumigatus, Trichophyton-Spezies wie Trichophyton mentagrophytes, Microsporon-Spezies wie Microsporon canis und audouinii. Die
- 30

Aufzählung dieser Pilze stellt keinesfalls eine Beschränkung des erfassbaren mykologischen Spektrums dar, sondern hat nur erläuternden Charakter.

5 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die
10 Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden.
15 Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1.000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens
20 liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5.000 g/ha.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen
25 bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der
30

Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Rassen, Bio- und Genotypen sein.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz

5 gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

10 Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden.

25 Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus Thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren

30

durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen

tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

- 5 Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Phtirus* spp., *Solenopotes* spp..
Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp., *Felicola* spp..
- 10 Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota* spp., *Philipomyia* spp., *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxys* spp., *Haematobia* spp., *Morellia* spp., *Fannia* spp., *Glossina* spp., *Calliphora* spp., *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp.,
15 *Wohlfahrtia* spp., *Sarcophaga* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterophilus* spp., *Hippobosca* spp., *Lipoptena* spp., *Melophagus* spp..
Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp..
- 20 Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus* spp..
Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica*, *Supella* spp..
Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie
25 *Mesostigmata* z.B. *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otobius* spp., *Ixodes* spp., *Amblyomma* spp., *Boophilus* spp., *Dermacentor* spp., *Haemophysalis* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp., *Dermanyssus* spp., *Raillietia* spp., *Pneumonyssus* spp., *Sternostoma* spp., *Varroa* spp..
Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B.
30 *Acarapis* spp., *Cheyletiella* spp., *Ornithocheyletia* spp., *Myobia* spp., *Psorergates* spp., *Demodex* spp., *Trombicula* spp., *Listrophorus* spp., *Acarus* spp., *Tyrophagus*

spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp..

- 5 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und
- 10 Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.
- 15 Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u.a.), Implantate, durch nasale
- 20 Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.
- 25 Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad
- 30 verwenden.

Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie

Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosus, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

Hautflügler wie

Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

Termiten wie

Kaloterme flavicollis, Cryptoterme brevis, Heteroterme indicola, Reticuliterme flavipes, Reticuliterme santonensis, Reticuliterme lucifugus, Mastoterme darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptoterme formosanus.

Borstenschwänze wie Lepisma saccharina.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

- 5 Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.
- 10 Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.
- 15 Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.
- 20 Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.
- 25 Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.
- 30 Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer

flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

5 Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralöhlhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

10 Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, 15 Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 20 180 bis 220°C und/oder Spindelöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise 25 oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, daß das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und daß das Insektizid-Fungizid--Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyrifos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin,

Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Transfluthrin, Thiacloprid, Methoxyphenoxid und Triflumuron,

5 sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolyfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamate, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on, sein.

10 Zugleich können die erfindungsgemäßen Verbindungen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

15 Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorpha (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorpha (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

20 Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflußkrebse) zusammengefaßt werden, besondere Bedeutung zu.

25 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

30 Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis-

(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-*n*-butylzinnlaurat, Tri-*n*-butylzinnschlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnschlorid, Tri-*n*-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wis-mutchlorid, Tri-*n*-butylzinnsfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyl-
5 dithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridin-thiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzinkethylenbisthiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphthenat und Tri-butylzinns-halogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

10

Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

15

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

Algizide wie

20

2-*tert*.-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

Fungizide wie

25

Benzo[*b*]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, Tolyfluanid und Azole wie Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

Molluskizide wie

30

Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb;

oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie

4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyl-distannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoff der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* **1985**, 37, 730-732 und Williams, *Antifouling Marine Coatings*, Noyes, Park Ridge, **1973** beschrieben.

Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wäßrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wäßriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner

Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.

5

Die Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und Hilfsstoffen in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

10

Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. *Buthus occitanus*.

15

Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Trombicula alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*, *Dermatophagoides pteronissimus*, *Dermatophagoides forinae*.

Aus der Ordnung der Araneae z.B. *Aviculariidae*, *Araneidae*.

20

Aus der Ordnung der Opiliones z.B. *Pseudoscorpiones chelifera*, *Pseudoscorpiones cheiridium*, *Opiliones phalangium*.

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*, *Polydesmus* spp..

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus* spp..

25

Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. *Ctenolepisma* spp., *Lepisma saccharina*, *Lepismodes inquilinus*.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Blattella asahinai*, *Leucophaea maderae*, *Panchlora* spp., *Parcoblatta* spp., *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*,

30

Supella longipalpa.

Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. *Acheta domesticus*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Kaloterme* spp., *Reticuliterme* spp.

Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. *Lepinatus* spp., *Liposcelis* spp.

Aus der Ordnung der Coleptera z.B. *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Dermestes* spp.,

5 *Latheticus oryzae*, *Necrobia* spp., *Ptinus* spp., *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus granarius*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais*, *Stegobium paniceum*.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes taeniorhynchus*, *Anopheles* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Chrysozona pluvialis*,

10 *Culex quinquefasciatus*, *Culex pipiens*, *Culex tarsalis*, *Drosophila* spp., *Fannia canicularis*, *Musca domestica*, *Phlebotomus* spp., *Sarcophaga carnaria*, *Simulium* spp., *Stomoxys calcitrans*, *Tipula paludosa*.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Achroia grisella*, *Galleria mellonella*, *Plodia interpunctella*, *Tinea cloacella*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*.

15 Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, *Xenopsylla cheopis*.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Camponotus herculeanus*, *Lasius fuliginosus*, *Lasius niger*, *Lasius umbratus*, *Monomorium pharaonis*, *Paravespula* spp., *Tetramorium caespitum*.

20 Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Phthirus pubis*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Rhodinus prolixus*, *Triatoma infestans*.

25 Die Anwendung im Bereich der Haushaltsinsektizide erfolgt allein oder in Kombination mit anderen geeigneten Wirkstoffen wie Phosphorsäureestern, Carbamaten, Pyrethroiden, Wachstumsregulatoren oder Wirkstoffen aus anderen bekannten Insektizidklassen.

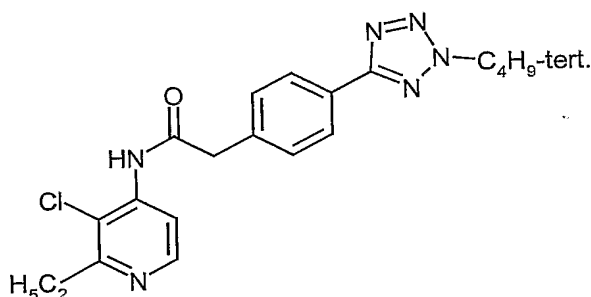
30 Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern,

Gel- und Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäcken und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködern oder Köderstationen.

- 5 Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Stoffe geht aus den folgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1



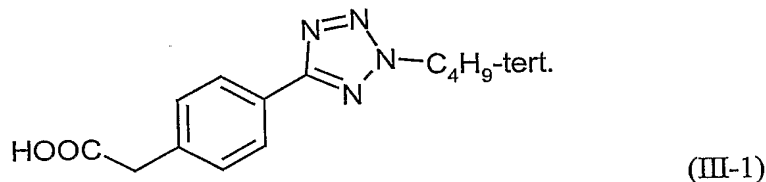
5

(Verfahren a / Variante 1)

10 Zu einer Lösung von 3,2 g (0,0123 Mol) 4-(2-tert.-Butyl-tetrazol-5-yl)-phenyl-essigsäure in 80 ml Methylenchlorid gibt man 1,6 g (0,0137 Mol) Thionylchlorid. Dann kocht man das Gemisch bis zum Ende der Gasentwicklung unter Rückfluss, destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab und löst den Rückstand in 50 ml Methylenchlorid. Unter Kühlung gibt man diese Lösung bei 0°C zu einer Lösung von 1,9 g (0,0123 Mol) 2-Ethyl-3-chlor-4-aminopyridin und 1,4 g (0,014 Mol) Triethylamin in 50 ml Methylenchlorid. Das Reaktionsgemisch wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Essigsäureethylester und Wasser geschüttelt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Den Rückstand reinigt man durch Silikagelchromatographie (Methylenchlorid/Methanol 7:1).

15

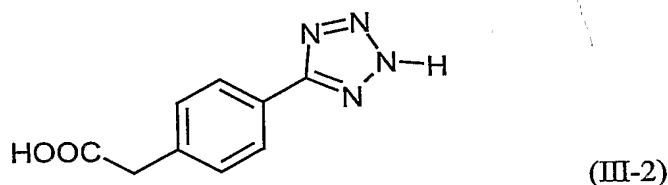
20 Man erhält so 0,9 (18 % d. Th.) an 4-(2-tert.-Butyl-tetrazol-5-yl)-phenylessigsäure-N-(2-ethyl-3-chlor-pyrid-4-yl)-amid in Form eines farblosen Feststoffes mit dem $\log P$ (pH2) = 2,34.

Herstellung des Ausgangsproduktes

- 5 Eine Mischung aus 6,9 g (0,034 Mol) 4-(Tetrazol-5-yl)-phenylelessigsäure, 75 ml Tri-
fluoressigsäure, 14,8 g (0,2 Mol) tert-Butanol und 1,85 ml konz. Schwefelsäure wird
für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann dampft man das Reaktionsge-
misch im Vakuum ein und schüttelt den Rückstand mit Essigsäureethylester und
Wasser. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum
10 eingedampft. Den Rückstand reinigt man durch Silikagelchromatographie (Methylen-
chlorid/ Diethylether 1:1).

Man erhält so 5,74 g (65 % d. Th.) an 4-(2-tert.-Butyl-tetrazol-5-yl)-phenylelessigsäure
in Form farbloser Kristalle mit dem $\log P$ (pH_2) = 2,18.

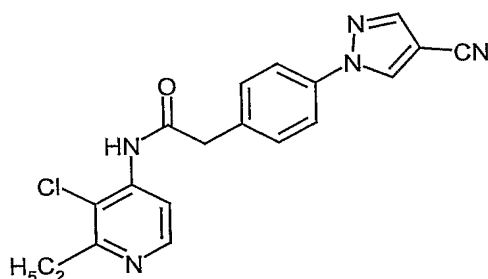
15

Herstellung des Vorproduktes

- 20 Eine Mischung aus 12,8 g (0,08 Mol) 4-Cyanophenylelessigsäure, 11g (0,17 Mol)
Natriumazid, 23,4 g (0,17 Mol) Triethylamin-Hydrochlorid und 150 ml Toluol wird
für 16 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dann kühlt man auf Raumtemperatur ab,
dekantiert die organische Phase und gibt zum öligen Rückstand 100 ml 5%ige
Natronlauge. Dann filtriert man die Lösung über Celite und säuert das Filtrat mit
25 verdünnter Salzsäure an. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und mit Wasser
nachgewaschen.

Man erhält so 10 g (62 % d. Th.) an 4-(Tetrazol-5-yl)-phenylelessigsäure als beiges Pulver mit dem logP (pH2) = 0,61.

5 Beispiel 2



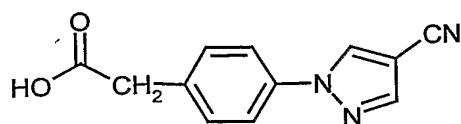
(Verfahren a / Variante 2)

10 Zu einer Lösung von 1,5 g (6,6 mMol) 4-(4-Cyano-pyrazol-1-yl)-phenylelessigsäure in 50 ml Dioxan gibt man bei 5-10°C 1,3 g (0,06 Mol) N',N'-Carbonyl-diimidazol und rührt die Mischung 1 Stunde bei 10°C nach. Dann werden 7,4 g (0,045 Mol) 2-Ethyl-3-chlor-4-aminopyridin portionsweise zugegeben und die Mischung 18 Stunden unter Rückfluss gekocht. Danach dampft man das Lösungsmittel im Vakuum ab und

15 schüttelt den Rückstand mit Essigsäureethylester und Wasser. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Den Rückstand reinigt man durch Silikagelchromatographie.

20 Man erhält so 0,1 g (4 % d. Th.) an 4-(4-Cyano-pyrazol-1-yl)-phenylelessigsäure-N-(2-ethyl-3-chlor-pyrid-4-yl)-amid in Form beiger Kristalle mit dem logP (pH2) = 1,60.

Herstellung des Ausgangsproduktes

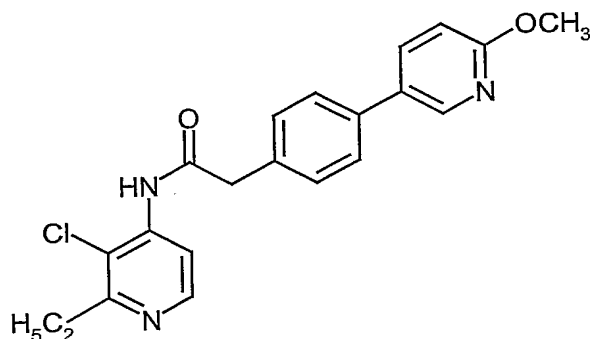


(III-3)

Eine Mischung aus 40 g (0,066 Mol) 4-Hydrazinophenyllessigsäure-Hydrochlorid in 400 ml Ethanol wird mit 12 g (0,073 Mol) 2-Hydroxymethylen-3,3-dimethoxy-propionitril-Natriumsalz (Herstellung s. EP 279 556) versetzt und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die Mischung 2 Stunden unter Rückfluss gekocht und dann im Vakuum eingedampft. Den Rückstand verreibt man mit Wasser und saugt dann das ausgefallene Produkt ab.

Man erhält so 13,1 g (87 % d. Th.) an 4-(4-Cyano-pyrazol-1-yl)-phenyllessigsäure in Form eines beigen Pulvers mit dem $\log P$ (pH2) = 1,46.

Beispiel 3



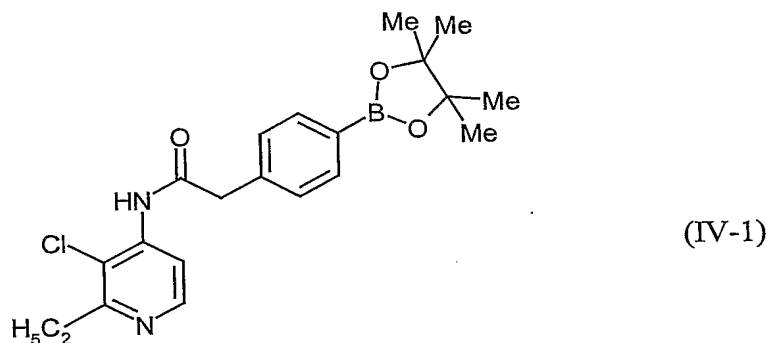
(Verfahren b)

Zu einer Lösung von 1 g (2,5 mMol) 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyllessigsäure-N-(2-ethyl-3-chlor-pyrid-4-yl)-amid und 0,7 g (3 mMol) 2-Methoxy-5-brompyridin in 60 ml 1,2-Dimethoxyethan gibt man unter Argonatmosphäre 0,1 g 1,1'-[Bis-(diphenylphosphino)-ferrocen]-dichlorpalladium-Dichlormethankomplex und 5 ml 2M Natriumcarbonatlösung. Die Mischung wird für 16 Stunden bei 80°C gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch über Celite filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Den Rückstand reinigt man durch Silikagelchromatographie (Methylenchlorid/Essigester 1:1).

Man erhält so 0,7 g (73 % d. Th.) an 4-(2-Methoxy-pyrid-5-yl)-phenylelessigsäure-N-(2-ethyl-3-chlor-pyrid-4-yl)-amid mit dem $\log P$ (pH2) = 2,05.

Herstellung des Ausgangsproduktes

5



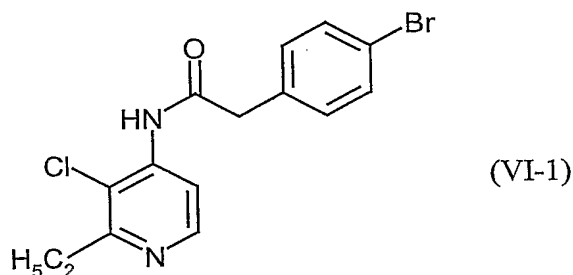
10

Zu einer Lösung von 7 g (0,02 Mol) 4-Bromphenylelessigsäure-N-(2-ethyl-3-chlor-pyrid-4-yl)-amid in 150 ml Dioxan gibt man bei Raumtemperatur 5,9 g (0,06 Mol) Kaliumacetat, 5,5 g (0,022 Mol) Bis-(pinacolato)-diboran, 0,4 g 1,1'-[Bis-(diphenyl-phosphino)-ferrocen]-dichlorpalladium-Dichlormethankomplex und 0,3 g 1,1'-Bis-(diphenyl-phosphino)-ferrocen und rührt die Mischung 21 Stunden bei 80°C. Dann gießt man das Reaktionsgemisch auf Wasser und extrahiert mit Essigsäureethylester. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Den Rückstand verreibt man mit Diisopropylether und saugt das ausgefallene Produkt ab.

15

20

Man erhält so 4,8 g (60 % d. Th.) an 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenylelessigsäure-N-(2-ethyl-3-chlor-pyrid-4-yl)-amid in Form farbloser Kristalle mit dem $\log P$ (pH2) = 2,69.

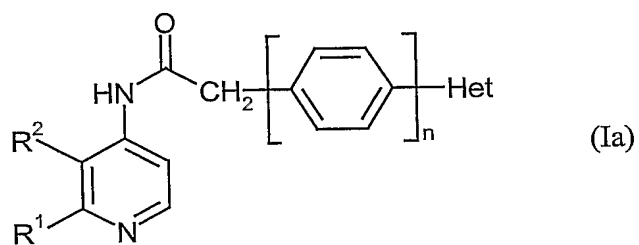
Herstellung des Vorproduktes

- 5 Zu einer Lösung von 10,8 g (0,05 Mol) 4-Bromphenylelessigsäure in 100 ml Dioxan gibt man bei Raumtemperatur portionsweise 9,7 g (0,06 Mol) N',N'-Carbonyl-diimidazol und rührt die Mischung 1 Stunde bei Raumtemperatur nach. Dann werden 7,4 g ((0,045 Mol) 2-Ethyl-3-chlor-4-aminopyridin portionsweise zugegeben und die Mischung 1 Stunde unter Rückfluss gekocht. Danach dampft man das Lösungsmittel
- 10 im Vakuum ab und schüttelt den Rückstand mit Essigsäureethylester und Wasser. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Den Rückstand kristallisiert man aus Acetonitril um.

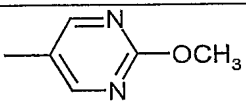
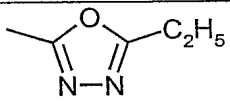
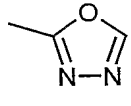
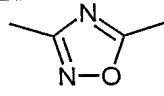
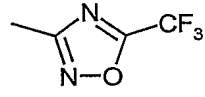
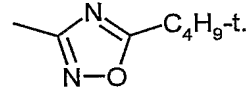
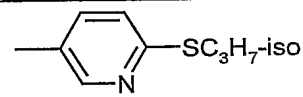
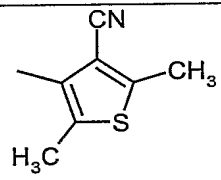
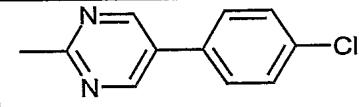
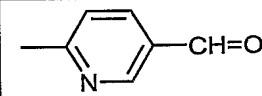
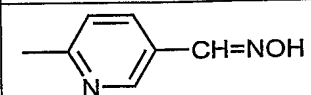
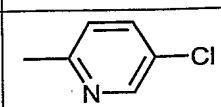
- Man erhält so 5,9 g (35 % d. Th.) an 4-Bromphenylelessigsäure-N-(2-ethyl-3-chlorpyrid-4-yl)-amid in Form beiger Kristalle mit dem $\log P (pH 2) = 2,09$.
- 15

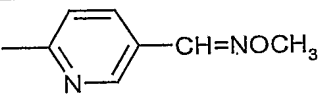
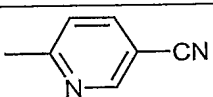
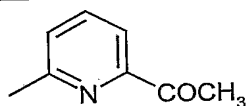
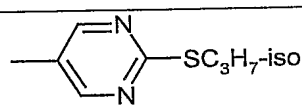
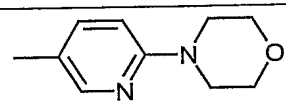
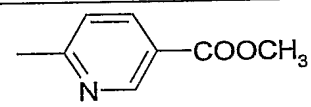
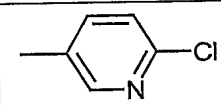
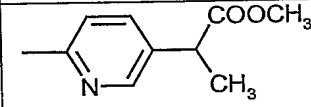
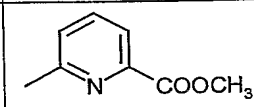
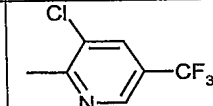
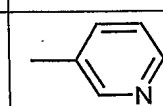
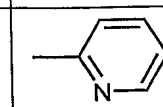
Analog den Beispielen 1 bis 3 bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung werden die in der folgenden Tabelle 1 angegebenen Verbindungen der Formel (Ia) erhalten:

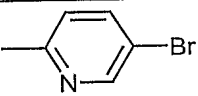
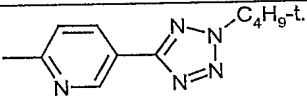
Tabelle 1



| Nr. | R ¹ | R ² | n | Het | LogP(pH2) |
|-----|-------------------------------|----------------|---|-----|-----------|
| 4 | C ₂ H ₅ | Cl | 2 | | 3,42 |
| 5 | C ₂ H ₅ | Cl | 1 | | 2,05 |
| 6 | C ₂ H ₅ | Cl | 1 | | 2,58 |
| 7 | C ₂ H ₅ | Cl | 1 | | 1,41 |
| 8 | C ₂ H ₅ | Cl | 1 | | 1,82 |
| 9 | C ₂ H ₅ | Cl | 1 | | 0,85 |
| 10 | C ₂ H ₅ | Cl | 1 | | 1,68 |
| 11 | C ₂ H ₅ | Cl | 1 | | 2,68 |
| 12 | C ₂ H ₅ | Cl | 1 | | 2,69 |

| Nr. | R ¹ | R ² | n | Het | LogP(pH2) |
|-----|-------------------------------|----------------|---|--|-----------|
| 13 | C ₂ H ₅ | Cl | 1 |  | 1,55 |
| 14 | C ₂ H ₅ | Cl | 2 |  | 2,26 |
| 15 | C ₂ H ₅ | Cl | 2 |  | 1,90 |
| 16 | C ₂ H ₅ | Cl | 2 |  | 2,54 |
| 17 | C ₂ H ₅ | Cl | 2 |  | 4,02 |
| 18 | C ₂ H ₅ | Cl | 2 |  | 4,06 |
| 19 | C ₂ H ₅ | Cl | 1 |  | 3,18 |
| 20 | C ₂ H ₅ | Cl | 1 |  | 2,75 |
| 21 | C ₂ H ₅ | Cl | 1 |  | 3,38 |
| 22 | C ₂ H ₅ | Cl | 1 |  | 1,53 |
| 23 | C ₂ H ₅ | Cl | 1 |  | 1,35 |
| 24 | C ₂ H ₅ | Cl | 1 |  | 2,30 |

| Nr. | R ¹ | R ² | n | Het | LogP(pH2) |
|-----|-------------------------------|----------------|---|--|-----------|
| 25 | C ₂ H ₅ | Cl | 1 |  | 2,03 |
| 26 | C ₂ H ₅ | Cl | 1 |  | 1,78 |
| 27 | C ₂ H ₅ | Cl | 1 |  | 2,10 |
| 28 | C ₂ H ₅ | Cl | 1 |  | 2,85 |
| 29 | C ₂ H ₅ | Cl | 1 |  | 0,97 |
| 30 | C ₂ H ₅ | Cl | 1 |  | 1,88 |
| 31 | C ₂ H ₅ | Cl | 1 |  | 2,08 |
| 32 | C ₂ H ₅ | Cl | 1 |  | 1,50 |
| 33 | C ₂ H ₅ | Cl | 1 |  | 1,79 |
| 34 | C ₂ H ₅ | Cl | 1 |  | 2,85 |
| 35 | C ₂ H ₅ | Cl | 1 |  | 0,52 |
| 36 | C ₂ H ₅ | Cl | 1 |  | 0,68 |

| Nr. | R ¹ | R ² | n | Het | LogP(pH2) |
|-----|-------------------------------|----------------|---|--|-----------|
| 37 | C ₂ H ₅ | Cl | 1 |  | 2,46 |
| 38 | C ₂ H ₅ | Cl | 1 |  | 2,68 |

Die Bestimmung der in den voranstehenden Tabellen und Herstellungsbeispielen angegebenen logP-Werte erfolgt gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V.48 durch HPLC (High Performance Liquid Chromatography) an einer Phasenumkehrsäule (C18). Temperatur: 43°C.

Die Bestimmung erfolgt im saurem Bereich bei pH 2.3 mit 0,1 % wässriger Phosphorsäure und Acetonitril als Eluenten; linearer Gradient von 10 % Acetonitril bis 90 % Acetonitril.

Die Eichung erfolgt mit unverzweigten Alkan-4-onen (mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen), deren logP-Werte bekannt sind (Bestimmung der logP-Werte anhand der Retentionszeit durch lineare Interpolation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Alkanonen).

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

5 **Aphis gossypii-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Baumwollblätter (*Gossypium hirsutum*), die stark von der Baumwollblattlaus (*Aphis gossypii*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

25 Bei diesem Test zeigt bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 500 ppm z.B. die Verbindung 1 der Herstellungsbeispiele eine Abtötung von 100 % und die Verbindung 20 der Herstellungsbeispiele eine Abtötung von 95 %, jeweils nach 6 Tagen.

Beispiel B**Diabrotica-Test (Larven im Boden)**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1
Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator
und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte
Konzentration.

15 Mit Erde gefüllte Töpfe werden mit der Wirkstoffzubereitung gegossen. Sofort nach
dem Ansatz werden je Topf 5 Maiskörner ausgelegt und nach 3 Tagen die Diabrotica
balteata-Larven auf den behandelten Boden gesetzt. Die angegebene Konzentration
bezieht sich auf Wirkstoffmenge pro Volumeneinheit Boden (mg/l).

20 Nach der gewünschten Zeit werden die aufgelaufenen Maispflanzen gezählt und es
wird der Wirkungsgrad errechnet. Dabei bedeutet 100%, dass alle Maispflanzen
aufgelaufen sind; 0% bedeutet, dass keine Maispflanzen aufgelaufen sind.

25 Bei diesem Test zeigt bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 500 ppm
z.B. die Verbindung 1 der Herstellungsbeispiele nach 10 Tagen eine Abtötung von
100 %.

Beispiel C**Heliothis virescens-Test**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1
Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator
und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte
Konzentration.

15 Sojabetriebe (Glycine max) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der
gewünschten Konzentration behandelt und mit *Heliothis virescens*-Raupen besetzt,
solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

20 Bei diesem Test zeigt bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 500 ppm
z.B. die Verbindung 7 der Herstellungsbeispiele nach 7 Tagen eine Abtötung von
100 %.

Beispiel D**Meloidogyne-Test**

| | | | |
|---|----------------|---|--------------------------------------|
| 5 | Lösungsmittel: | 7 | Gewichtsteile Dimethylformamid |
| | Emulgator: | 2 | Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether |

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Gefäße werden mit Sand, Wirkstofflösung, Meloidogyne incognita-Ei-Larven-Suspension und Salatsamen gefüllt. Die Salatsamen keimen und die Pflänzchen entwickeln sich. An den Wurzeln entwickeln sich die Gallen.

15 Nach der gewünschten Zeit wird die nematizide Wirkung an Hand der Gallenbildung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass keine Gallen gefunden wurden; 0 % bedeutet, dass die Zahl der Gallen an den behandelten Pflanzen der der unbehandelten Kontrolle entspricht.

20 Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 500 ppm z.B. die Verbindungen 1, 2, 3, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 21, 22, 24, 25, 26, 27, 29, 31, 35 und 37 der Herstellungsbeispiele nach 14 Tagen eine Abtötung von 100 %.

Beispiel E**Myzus-Test** (systemische Wirkung)

| | | | |
|---|----------------|---|--------------------------------------|
| 5 | Lösungsmittel: | 7 | Gewichtsteile Dimethylformamid |
| | Emulgator: | 2 | Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether |

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Mit je 10 ml Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration werden Wirsing Kohl-Pflanzen (*Brassica oleracea*), die stark von der Grünen Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, angegossen, so dass die Wirkstoffzubereitung in den Boden eindringt, ohne den Spross zu benetzen. Der Wirkstoff wird von den Wurzeln aufgenommen und in den Spross weitergeleitet.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

25 Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 500 ppm z.B. die Verbindungen 1, 11, 27 und 36 der Herstellungsbeispiele eine Abtötung von 95 %, die Verbindungen 24 und 32 der Herstellungsbeispiele eine Abtötung von 98 % und die Verbindung 34 der Herstellungsbeispiele eine Abtötung von 99 %, jeweils nach 6 Tagen.

Beispiel F**Phaedon-Larven-Test**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1
Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator
und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte
Konzentration.

15 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung
der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven des Meerrettichblattkäfers
(*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %,
dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Käferlarven
abgetötet wurden.

20 Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 500 ppm
z.B. die Verbindungen 1, 2, 3, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26,
27, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 35, 36 und 37 der Herstellungsbeispiele nach 7 Tagen eine
Abtötung von 100 %.

Beispiel G**Plutella-Test**

| | | | |
|---|----------------|---|--------------------------------------|
| 5 | Lösungsmittel: | 7 | Gewichtsteile Dimethylformamid |
| | Emulgator: | 2 | Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether |

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1
Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator
und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte
Konzentration.

15 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung
der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella*
xylostella) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %,
dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet
wurden.

20 Bei diesem Test zeigt bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 500 ppm
z.B. die Verbindung 7 der Herstellungsbeispiele nach 7 Tagen eine Abtötung von
100 %.

Beispiel H**Spodoptera exigua-Test**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1
Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator
und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte
Konzentration.

15 Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung
der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (Spodo-
ptera exigua) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %,
dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet
wurden.

20 Bei diesem Test zeigt bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 500 ppm
z.B. die Verbindung 7 der Herstellungsbeispiele nach 7 Tagen eine Abtötung von
100 %.

Beispiel I**Spodoptera frugiperda-Test**

| | | | |
|---|----------------|---|--------------------------------------|
| 5 | Lösungsmittel: | 7 | Gewichtsteile Dimethylformamid |
| | Emulgator: | 2 | Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether |

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (*Spodoptera frugiperda*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

20

Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 500 ppm z.B. die Verbindungen 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 19, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 27, 29, 31, 34, 35, 36 und 37 der Herstellungsbeispiele nach 7 Tagen eine Abtötung von 100 %.

Beispiel J**Tetranychus-Test** (OP-resistent/Tauchbehandlung)

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1
Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator
und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte
Konzentration.

15 Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Stadien der Gemeinen
Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung
der gewünschten Konzentration getaucht.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %,
dass alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Spinnmilben
abgetötet wurden.

20 Bei diesem Test zeigt bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 100 ppm
z.B. die Verbindung 19 der Herstellungsbeispiele 95 % Abtötung und die
Verbindung 34 der Herstellungsbeispiele 100 % Abtötung, jeweils nach 7 Tagen.

Beispiel K**Heliothis virescens - Test** (Behandlung transgener Pflanzen)

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Sojatriebe (*Glycine max*) der Sorte Roundup Ready (Warenzeichen der Monsanto Comp. USA) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Tabakknospenraupe *Heliothis virescens* besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Beispiel L**Diabrotica balteata – Test (Larven im Boden)**

Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten - Behandlung transgener Pflanzen

5

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

10

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15

Die Wirkstoffzubereitung wird auf den Boden gegossen. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in 0,25 l Töpfe und lässt diese bei 20°C stehen.

20

Sofort nach dem Ansatz werden je Topf 5 vorgekeimte Maiskörner der Sorte YIELD GUARD (Warenzeichen von Monsanto Comp., USA) gelegt. Nach 2 Tagen werden in den behandelten Boden die entsprechenden Testinsekten gesetzt. Nach weiteren 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der aufgelaufenen Maispflanzen bestimmt (1 Pflanze = 20 % Wirkung).

25

Beispiel M**Podosphaera-Test (Apfel) / protektiv**

- 5 Lösungsmittel: 24,5 Gewichtsteile Aceton
 24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid
Emulgator: 1,0 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension des Apfelmehltauereggers *Podosphaera leucotricha* inokuliert. Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70% aufgestellt.

20 10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

25 Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Aufwandmenge von 100g/ha z.B. die Verbindungen 3, 9, 11, 13, 24, 26, 31, 32 und 34 der Herstellungsbeispiele einen Wirkungsgrad von mindestens 98%.

Beispiel N**Venturia - Test (Apfel) / protektiv**

- 5 Lösungsmittel: 24,5 Gewichtsteile Aceton
 24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid
Emulgator: 1,0 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1
Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator
und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der
Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrock-
nen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Konidiensuspension
des Apfelschorferregers *Venturia inaequalis* inokuliert und verbleiben dann 1 Tag bei
ca. 20°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

20 Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 21°C und einer relativen
Luftfeuchtigkeit von ca. 90% aufgestellt.

25 10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein
Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad
von 100% bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Aufwandmenge von 100g/ha z.B. die
Verbindungen 3, 9, 11, 13, 24, 26, 31, 32 und 34 der Herstellungsbeispiele einen
Wirkungsgrad von mindestens 85%.

Beispiel O**Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv**

- 5 Lösungsmittel: 49 Gewichtsteile N,N-Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1
Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator
und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Gurkenpflanzen mit der
Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. 1 Tag nach der Behand-
lung werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Sphaerotheca fuliginea*
inokuliert. Anschließend werden die Pflanzen in einem Gewächshaus bei 70 % rela-
tiver Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 23°C aufgestellt.

20 7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein
Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad
von 100 % bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

25 Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Aufwandmenge von 750g/ha z.B. die
Verbindungen 6, 9, 13 und 21 der Herstellungsbeispiele einen Wirkungsgrad von
100 %.

Beispiel P**Puccinia-Test (Weizen) / protektiv**

- 5 Lösungsmittel: 25 Gewichtsteile N,N-Dimethylacetamid
Emulgator: 0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Konidiensuspension von *Puccinia recondita* besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

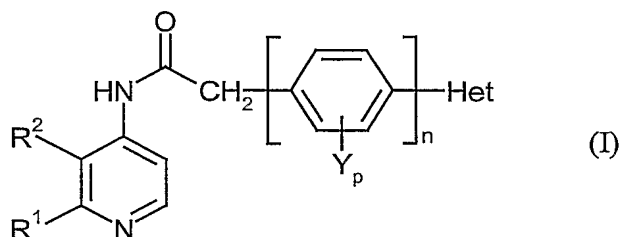
20 Die Pflanzen werden dann in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80 % aufgestellt, um die Entwicklung von Rostpusteln zu begünstigen.

25 10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Aufwandmenge von 500g/ha z.B. die Verbindungen 1 und 3 der Herstellungsbeispiele einen Wirkungsgrad von 100 %.

Patentansprüche

1. Substituierte 4-Aminopyridin-Derivate der Formel (I)



5 in welcher

R^1 für Alkyl steht,

R^2 für Halogen steht,

Het für einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus steht,

10

n für 1 oder 2 steht,

Y für Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht und

p für 0, 1 oder 2 steht.

- 15 2. Substituierte 4-Aminopyridin-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

R^1 für C_1 - C_4 -Alkyl steht,

R^2 für Fluor, Chlor, Brom oder Iod steht,

20

Het für einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschiedenen substituierten 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus mit 1 bis 4 Heteroatomen, wie N, O oder S, wobei als Substituenten beispielhaft genannt seien:

25

Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Cyano, Nitro, Formyl, Hydroxyimino, Alkoxyimino, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkoxycarbonylalkyl, gegeb-

nenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Morpholino oder gegebenenfalls substituiertes Tetrazolyl steht,

n für 1 oder 2 steht,

5 Y für Fluor, Chlor, Brom; C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl,

p für 0, 1 oder 2 steht.

3. Substituierte 4-Aminopyridin-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

10

R¹ für C₁-C₂-Alkyl steht,

R² für Fluor, Chlor oder Brom steht,

15

Het für 5- oder 6-gliedrige Heterocyclen aus der Reihe von Thienyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Pyrazolyl; 1,2,4-Oxadiazolyl; 1,2,4-Thiadiazolyl; 1,3,4-Thiadiazolyl; Tetrazolyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl oder Pyridonyl, die jeweils einfach bis dreifach (in Abhängigkeit von den jeweiligen Substitutionsmöglichkeiten), gleich oder verschieden substituiert sein können, wobei als Substituenten beispielhaft genannt seien:

20

Fluor, Chlor, Brom, Iod; C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄Alkoxy, C₁-C₄Alkylthio; jeweils einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₄-Alkylthio; Cyano, Nitro, Formyl, Hydroxyimino, C₁-C₄-Alkoxyimino, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl-C₁-C₄-alkyl; gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl; gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Morpholino oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Tetrazolyl steht,

30

- n für 1 oder 2 steht,
Y für Fluor, Chlor, Methyl oder Trifluormethyl steht,
p für 0, 1 oder 2 steht.

- 5 4. Substituierte 4-Aminopyridin-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

- R¹ für Ethyl steht,
R² für Chlor steht,

10

Het für 5- oder 6-gliedrige Heterocyclen aus der Reihe von Thienyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Pyrazolyl; 1,2,4-Oxadiazolyl; 1,2,4-Thiadiazolyl; 1,3,4-Thiadiazolyl; Tetrazolyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl oder Pyridon-
15 yl, die jeweils einfach bis dreifach (in Abhängigkeit von den jeweiligen Substitutionsmöglichkeiten), gleich oder verschieden substituiert sein können, wobei als Substituenten beispielhaft genannt seien:

15

Fluor, Chlor, Brom; Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl; Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy; Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio; Trifluormethyl, Difluormethyl, Fluormethyl; Tri-
20 fluormethoxy, Difluormethoxy; Trifluormethylthio; Cyano, Formyl, Hydroximino, Methoxyimino, Ethoxyimino; Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl; Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl; Methoxycarbonylmethyl, 1-Methoxycarbonyl-1-ethyl; gegebenenfalls einfach bis zwei-
fach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy,
25 Trifluormethyl, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl; gegebenenfalls einfach bis zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Morpholino oder gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl substitu-
iertes Tetrazolyl steht,

20

25

30

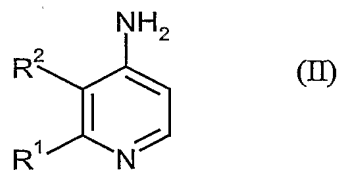
- n für 1 oder 2 steht,

p für 0 steht.

5. Verfahren zum Herstellen von substituierten 4-Aminopyridin-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

5

- a) 4-Aminopyridine der Formel (II)

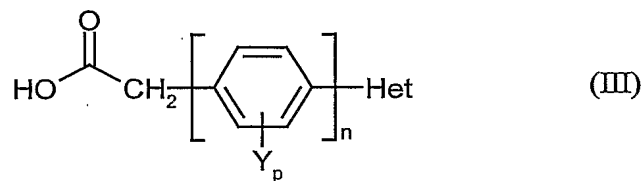


in welcher

10

R¹ und R² die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

und Phenyllessigsäuren der Formel (III)



15

in welcher

Het, Y, n und p die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

20

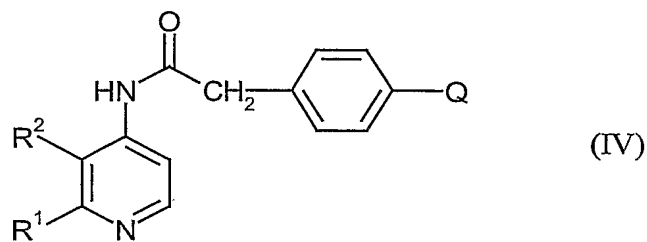
- (1) mit einem Halogenierungsmittel, vorzugsweise Thionylchlorid, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt; oder

- (2) in Gegenwart eines die Carboxyl-Gruppe aktivierenden Katalysators und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt;

oder

25

- b) substituierte 4-Aminopyridine der Formel (IV)

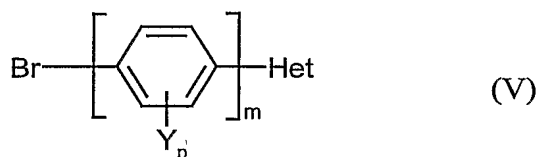


in welcher

R¹ und R² die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

Q für eine Abgangsgruppe steht,

mit Bromiden der Formel (V)



in welcher

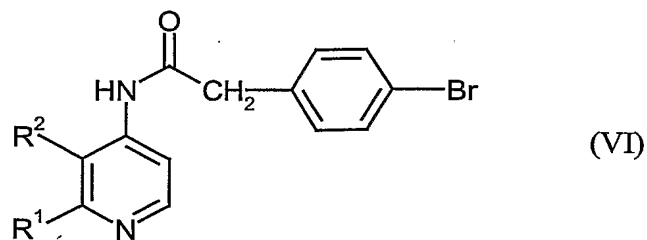
Het, Y und p die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

m für 0 oder 1 steht,

in Gegenwart einer Base, in Gegenwart eines Katalysators und in
Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt;

oder

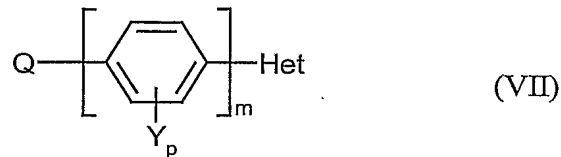
- c) substituierte 4-Aminopyridine der Formel (VI)



in welcher

R¹ und R² die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

mit Verbindungen der Formel (VII)



in welcher

Het, Y und p die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

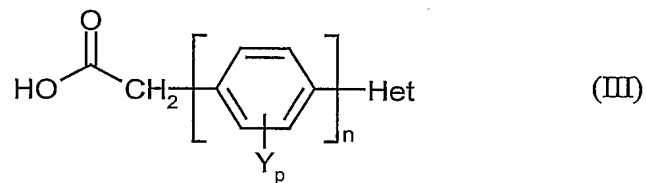
5

Q und m die oben angegebenen Bedeutungen,

in Gegenwart einer Base, in Gegenwart eines Katalysators und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

- 10 6. Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen und/oder unerwünschten Mikroorganismen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.
- 15 7. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen und/oder unerwünschten Mikroorganismen.
- 20 8. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen und/oder unerwünschten Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder Mikroorganismen und/oder ihren jeweiligen Lebensraum einwirken lässt.
- 25 9. Verfahren zur Herstellung von Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen und/oder unerwünschten Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

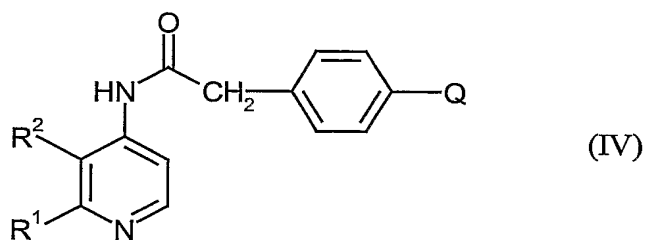
10. Phenyllessigsäuren der Formel (III)



in welcher

5 Het, Y, n und p die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

11. Substituierte 4-Aminopyridine der Formel (IV)



10 in welcher

R¹ und R² die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und
Q für eine Abgangsgruppe steht.